

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **09174698 A**

(43)Date of publication of  
application: **08. 07 . 97**

(51)Int. Cl

**B29C 70/06**  
**C08F283/01**  
**C08L 67/06**  
**// B29K 67:00**  
**B29K105:08**

(21)Application number: **07351353**

(22)Date of filing: **26 . 12 . 95**

(71)Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(72)Inventor: **NAGASE TOSHIO**  
**TSUKAMOTO ATSUSHI**

(54)**MOLDING METHOD FOR UNSATURATED  
POLYESTER RESIN SHEET MOLDING  
COMPOUND AND MOLDING**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to compression mold under low pressure by introducing sheet molding compound containing unsaturated polyester resin, liquid-like polymerizable monomer, fiber-reinforced material, thickener made of thermoplastic resin powder, hollow lightening material and curing catalyst into a mold, heating it to a specific temperature and pressurizing it.

SOLUTION: Sheet molding compound 2 containing unsaturated polyester resin,

liquid-like polymerizable monomer, fiber-reinforced material, thickener made of thermoplastic resin powder, hollow lightening material and curing catalyst is introduced into a mold, heated to 40 to 160°C, pressurized under low pressure, and molded. At this time, the compound 2 is installed on the lower mold surface, and the upper mold is pressed under the pressure of 0.1 to 10kg/cm<sup>2</sup> (gage pressure). The compound 2 is installed on the mold surface, covered with a film, pressure reduced to -760 to -50mmHg between the mold surface and the film, and the compound 2 is brought into close contact with the mold surface by the differential pressure between it and the atmospheric pressure.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-174698

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 70/06		7310-4F	B 2 9 C 67/14	G
C 0 8 F 283/01	MSA		C 0 8 F 283/01	MSA
C 0 8 L 67/06	MSF		C 0 8 L 67/06	MSF
// B 2 9 K 67:00				
105:08				

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-351353

(22) 出願日 平成7年(1995)12月26日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 永瀬 敏夫

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 塚本 淳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 不飽和ポリエステル樹脂シートモールディングコンパウンドの成形方法及び成形品

(57) 【要約】

【課題】 成形を低圧で行うことができ、比重が小さい軽量化された不飽和ポリエステル樹脂成形品を得ることができるシートモールディングコンパウンドの成形方法及び成形品を提供する。

【解決手段】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 液状重合性単量体、(C) 繊維強化材、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤、(E) 中空軽量化材及び(F) 硬化用触媒を含有してなるシートモールディングコンパウンドを型に入れ、40～160℃に加熱し、低圧で加圧して成形するシートモールディングコンパウンドの成形方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)不飽和ポリエステル樹脂、(B)液状重合性単量体、(C)繊維強化材、(D)熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤、(E)中空軽量化材及び(F)硬化用触媒を含有してなるシートモールディングコンパウンドを型に入れ、40～160℃に加熱し、低圧で加圧して成形するシートモールディングコンパウンドの成形方法。

【請求項2】シートモールディングコンパウンドを下型面に設置し、上型によりシートモールディングコンパウンドを0.1～10kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)の低圧で加圧する請求項1記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法。

【請求項3】シートモールディングコンパウンドを型面に設置してフィルムで覆い、型面とフィルムの間を-760～-50mmHgの減圧とし、大気圧との差圧によりシートモールディングコンパウンドを低圧で加圧する請求項1記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法。

【請求項4】シートモールディングコンパウンドを型面に設置してフィルムで覆い、フィルムに1～5kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)の空気圧をかけてシートモールディングコンパウンドを低圧で加圧する請求項1記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法。

【請求項5】不飽和ポリエステル樹脂シートモールディングコンパウンドを成形して得られる比重0.80～1.10の不飽和ポリエステル樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不飽和ポリエステル樹脂シートモールディングコンパウンドの成形方法に関する。さらに詳しくは、比重の小さい、軽量化された不飽和ポリエステル樹脂シートモールディングコンパウンドの低圧での成形方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、不飽和ポリエステル樹脂をベースとしたシートモールディングコンパウンドやバルクモールディングコンパウンドは、強化プラスチック加工業界において、省力化や量産化、あるいは作業環境の改善などの要求を取り入れた機械成形用の新しい工業材料として、着実にその需要を伸ばしてきた。従来のシートモールディングコンパウンドは、不飽和ポリエステル樹脂と液状重合性単量体の混合物に、充填剤、増粘剤、硬化用触媒、着色剤、離型剤などを配合した不飽和ポリエステル樹脂組成物を、ドクターブレードでフィルムに塗布し、その上にガラスロービングを切断して散布し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を塗布したフィルムで挟み、ローラーで押さえて、含浸、脱泡し、巻き取ることによって製造される。巻き取ったシートモールディングコンパウンドを40～50℃で熟成することにより増

粘し、フィルムを剥離可能な状態としたのちに成形に使用する。成形は金型を用いた圧縮成形により、成形温度120～180℃、成形圧力30～100kg/cm<sup>2</sup>の高温・高圧で行われることが多い。増粘剤としては、一般には酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の酸化物が使用されるが、酸化マグネシウムのみでは増粘効果が不十分であるため、充填剤の添加が必須であり、その添加量も不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり通常100重量部以上が必要である。充填剤としては、炭酸カルシウムなどの無機化合物が一般的に使用されるが、これらの無機化合物は比重が大きいのので、多量に添加するとシートモールディングコンパウンドもいきおい比重の大きいものとならざるを得ない。従って、不飽和ポリエステル樹脂による成形品は、通常比重が1.60～1.80であり、中空粒子の軽量化材を配合したもののでも比重が1.10を超える重いものであった。硬化して得られる成形品は約7～10%の容積収縮をきたすので、その改良法として熱可塑性樹脂を低収縮化剤として添加することが行われている(特公昭46-14541号公報、特開平6-32809号公報など)。こうして成形技術が改善され、シートモールディングコンパウンドは一層用いられるようになったものの、高圧に耐える金型が高価であり、また高温・高圧の諸設備も制約となって少量製品にも広く適用することはできなかった。また、多量の無機充填剤を含有することから、成形品の比重が大きく、用途面からの制約を受けていた。シートモールディングコンパウンド成形品の軽量化のために、充填剤の一部をガラスマイクロバルーンなどの中空軽量化材に置換えて添加することが試みられた。しかし、充填剤の一部を中空軽量化材に置換えると増粘速度がおそくなり、熟成に長時間を要し、シートモールディングコンパウンドのべとつきのために成形作業性が低下し、圧縮成形時にガラス繊維が取り残されるなどの問題が生じる。特開平6-107936号公報には、微小中空粒子を配合したシートモールディングコンパウンドの増粘性を改良するために、飽和ポリエステル及びポリ酢酸ビニル又はポリメタクリル酸メチルを添加した組成物が提案されているが、この組成物においても酸化マグネシウムと充填剤の添加を省くことはできず、成形にも成形温度150℃、成形圧力100kg/cm<sup>2</sup>のような高温・高圧を必要とする。また、特開平5-171022号公報及び特開平5-171023号公報には、増粘剤としてアクリルポリマーを使用し、アクリルポリマーが樹脂組成物のモノマー成分によって膨潤することにより増粘させ、酸化マグネシウムなどの金属酸化物増粘剤の添加や、熟成などの工程を不要とした成形用樹脂組成物が提案されている。しかし、この組成物においても増粘のためには不飽和ポリエステル樹脂などの量を上回る無機フィラーの添加も必須であり、加熱圧縮成形も、成形温度80～120℃、成形圧力30～100kg/cm<sup>2</sup>のような高温・

高压で行われる。これらの事情から、シートモールディングコンパウンドを軽量化し、ガラス繊維の添加、含浸が可能な十分に低い初期粘度を有し、短時間で増粘して使用可能な状態となり、低温（40～100℃）、低压（0.1～10kg/cm<sup>2</sup>）で、さらには減圧下で成形加工することができる不飽和ポリエステル樹脂成形品の成形方法が求められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、比重が小さい軽量化されたシートモールディングコンパウンドの真空、圧空又は圧縮成形を、低压で行うことによる、不飽和ポリエステル樹脂成形品の成形方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、不飽和ポリエステル樹脂に、熱可塑性樹脂粉末と中空軽量化材を配合することにより、シートモールディングコンパウンドへの無機充填剤添加に頼ることなく、低压で圧縮成形することが可能となることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

（1）（A）不飽和ポリエステル樹脂、（B）液状重合性単量体、（C）繊維強化材、（D）熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤、（E）中空軽量化材及び（F）硬化用触媒を含有してなるシートモールディングコンパウンドを型に入れ、40～160℃に加熱し、低压で加圧して成形するシートモールディングコンパウンドの成形方法、

（2）（A）不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、（B）液状重合性単量体30～120重量部、

（C）繊維強化材20～60重量部、（D）増粘剤として熱可塑性樹脂粉末20～120重量部、（E）中空軽量化材1～40重量部及び（F）硬化用触媒0.5～7重量部を含有してなるシートモールディングコンパウンドを型に入れ、40～160℃に加熱し、低压で加圧して成形するシートモールディングコンパウンドの成形方法、

（3）シートモールディングコンパウンドを下型面に設置し、上型を0.1～10kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）の圧力で押し付ける第（1）項又は第（2）項記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法、

（4）シートモールディングコンパウンドを型面に設置してフィルムで覆い、型面とフィルムの間を-760～-50mmHgの減圧とし、大気圧との差圧によりシートモールディングコンパウンドを型面に密着させる第（1）項又は第（2）項記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法、

（5）シートモールディングコンパウンドを型面に設置してフィルムで覆い、フィルムに1～5kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）の空気圧をかけてシートモールディングコンパ

ンドを型面に密着させる第（1）項又は第（2）項記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法、及び、

（6）不飽和ポリエステル樹脂シートモールディングコンパウンドを成形して得られる比重0.80～1.10の軽量の不飽和ポリエステル樹脂成形品、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、

（7）液状重合性単量体がスチレンであり、熱可塑性樹脂粉末がスチレンを吸収膨潤するものである第（1）項、第（2）項、第（3）項、第（4）項又は第（5）項記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法、

（8）熱可塑性樹脂粉末が、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物の中から選ばれた少なくとも1種の単量体単位を50重量%以上含有する樹脂粉末である第（1）項、第（2）項、第（3）項、第（4）項、第（5）項又は第（7）項記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法、

（9）熱可塑性樹脂粉末が、（a）ガラス転移点が-30℃以下のアクリル酸エステル系又はメタクリル酸エステル系重合体及び／又はジエン系重合体からなるコア部と、（b）アクリル酸エステル系又はメタクリル酸エステル系単量体と遊離カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体とのガラス転移点が70℃以上の共重合体よりなるシェル層で構成されるコア／シェル型共重合体粒子に、金属カチオンを付加してイオン架橋させた共重合体樹脂粉末である第（1）項、第（2）項、第（3）項、第（4）項、第（5）項、第（7）項又は第（8）項記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法、

（10）シートモールディングコンパウンドを2～10枚積層して型に入れ、成形温度40～160℃、成形圧力0.1～10kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）で圧縮成形して成形品を得る第（3）項、第（7）項、第（8）項又は第（9）項記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法、

（11）シートモールディングコンパウンドを2～10枚積層して型に入れ、-760～-50mmHgの減圧で型面に密着させ、続いて又は同時に40～160℃に加熱して成形品を得る第（4）項、第（7）項、第（8）項又は第（9）項記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法、

（12）シートモールディングコンパウンドを2～10枚積層して型に入れ、1～5kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）の空気で型面に密着させ、続いて又は同時に40～160℃に加熱して成形品を得る第（4）項、第（7）項、第（8）項又は第（9）項記載のシートモールディングコンパウンドの成形方法、及び、

（13）第（7）項、第（8）項、第（9）項、第（10）項、第（11）項又は第（12）項記載の方法により成形されたシートモールディングコンパウンド成形品、を挙げることができる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明に使用するシートモールド

イングコンパウンドは、(A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 液状重合性単量体、(C) 繊維強化材、  
 (D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤、(E) 中空軽量化材及び(F) 硬化用触媒を含有する。これら各成分の含有量の比は、(A) 不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、(B) 液状重合性単量体30～120重量部、(C) 繊維強化材20～60重量部、(D) 増粘剤として熱可塑性樹脂粉末20～120重量部、(E) 中空軽量化材1～40重量部及び(F) 硬化用触媒0.5～7重量部であることが好ましい。本発明において、(A)成分として用いられる不飽和ポリエステル樹脂には特に制限はなく、従来一般の不飽和ポリエステル樹脂成形品に慣用されている公知の不飽和ポリエステル樹脂を使用することができる。不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和多塩基酸又は場合により飽和多塩基酸を含む不飽和多塩基酸と多価アルコールとから得られるものである。不飽和多塩基酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、クロロマレイン酸、あるいはこれらのジアルキルエステルなどを挙げることができる。これらの不飽和多塩基酸はそれぞれ単独で用いることができ、2種以上を組み合わせて用いることができる。また、不飽和多塩基酸の一部を置き換える飽和多塩基酸としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などを挙げることができる。これらの飽和多塩基酸はそれぞれ単独で用いることができ、2種以上を組み合わせて用いることができる。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、グリセリンモノアリルエーテル、水素化ビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンなどのジオール類、トリメチロールプロパンなどのトリオール類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などを挙げることができる。これらの多価アルコールは、それぞれ単独で用いることができ、2種以上を組み合わせて用いることができる。  
 【0006】従来、増粘剤として慣用されてきたアルカリ土類金属の酸化物などを使用する場合には、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂の数平均分子量は約2,500以上である必要があったが、本発明に使用する熱可塑性樹脂粉末を増粘剤とするシートモールディングコンパウンドにおいては、数平均分子量1,000～2,500の不飽和ポリエステル樹脂であってもシートモールディ

ングコンパウンドとすることが可能なので、使用できる分子量範囲が広がった。本発明においては、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂は、必要に応じて、耐薬品性改善などのためにエポキシアクリレート樹脂で、あるいはインサート加工などでの接着性改善などのためにウレタンアクリレート樹脂で一部を置換することができる。このような目的で使用するエポキシアクリレート樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などにアクリル酸やメタクリル酸を付加したものを挙げることができる。また、ウレタンアクリレート樹脂としては、例えば、特公昭55-30527号公報、特公昭60-26132号公報及び特公昭60-26133号公報に開示されたエチレングリコールの両端にトリレンジイソシアネートを付加し、さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレートを両末端に付加したものを挙げることができる。  
 【0007】本発明において、不飽和ポリエステル樹脂は、通常(B)成分の液状重合性単量体に溶解した状態で使用する。(B)成分として用いる液状重合性単量体は、不飽和ポリエステル樹脂に対して溶解性を有し、ラジカル重合性を有するものであれば特に制限なく使用することができるが、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物及び芳香族カルボン酸のアリルアルコールエステルを特に好適に使用することができる。液状重合性単量体は、成形加工時に(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂と架橋反応を起こす。アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどを挙げることができる。メタクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどを挙げることができる。また、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、ジクロロスチレン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。芳香族カルボン酸のアリルアルコールエステルとしては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリートなどを挙げることができる。これらの液状重合性単量体の中で、芳香族ビニル化合物、特にスチレンを好適に

使用することができる。本発明において、(B)成分の液状重合性単量体は、1種のみで用いることができ、2種以上を組み合わせ用いることもできる。その配合量は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、30～120重量部、好ましくは40～100重量部である。液状重合性単量体の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり30重量部未満であると、組成物の粘度が高く、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。液状重合性単量体の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部

120重量部を超えると、最終成形品が脆くなる傾向がみられる。

【0008】本発明に使用するシートモールディングコンパウンドには、(C)成分として繊維強化材を配合する。繊維強化材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ポリエステル繊維、フェノール繊維、ポリビニルアルコール繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維など、強化プラスチックの製造に慣用されているものを使用することができる。これらの繊維強化材の形態としては、例えば、チョップドストランド、チョップドストランドマット、ロービング、織物などを挙げることができる。繊維強化材としてガラス繊維をチョップドストランドとして用いるときは、その長さは通常は5～60mmとすることが好ましい。繊維強化材は、長さが短い方が成形の際に成形材料が流動しやすい反面、長さが長い方が成形品の機械的強度が大きくなる。これらの繊維強化材は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、20～60重量部、好ましくは30～50重量部を配合する。繊維強化材の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり20重量部未満であると、成形品が十分高い強度を有しないおそれがある。繊維強化材の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり60重量部を超えると、成形時のシートモールディングコンパウンドの流動性が低下するおそれがある。

【0009】本発明に使用するシートモールディングコンパウンドには、(D)成分として熱可塑性樹脂粉末を増粘剤として配合する。熱可塑性樹脂粉末としては、(B)成分の液状重合性単量体を吸収して膨潤するものであれば特に制限はないが、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物の中から選ばれた少なくとも1種の単量体単位を50重量%以上含有する熱可塑性樹脂粉末を用いることが好ましい。熱可塑性樹脂粉末の原料単量体として用いられるアクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどを挙げることができ、メタク

リル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレートなどを挙げることができる。これらの単量体の中で、特にメチルメタクリレートが好適である。また、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン及びこれらの単量体のベンゼン核に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが置換された単量体、例えば、ビニルトルエンやイソブチルスチレンなどを挙げることができる。これらの単量体は1種のみで用いることができ、2種以上を組み合わせ用いることもできる。熱可塑性樹脂粉末中のこれらアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又は芳香族ビニル化合物の単量体単位の含有量が50重量%未満であると、熱可塑性樹脂粉末が十分な増粘効果を示さないおそれがある。

【0010】(D)成分である熱可塑性樹脂粉末は、上記の単量体と共重合可能な他の単量体単位を含有していてもよく、共重合可能な他の単量体としては、例えば、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、2-エチルプロペン酸、クロトン酸、桂皮酸などの不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの不飽和ジカルボン酸類；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン系化合物などを挙げることができる。さらに、熱可塑性樹脂粉末をシートモールディングコンパウンド作製の過程で増粘剤として使用する際の溶解性の調整を行うために、熱可塑性樹脂粉末を構成する重合体を適当に架橋することができる。架橋構造を与えるための共重合成分としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、エチレン基数が1～14のポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリート、アリルグリシジルエーテル、トリアリルイソシアヌレートな

どの単量体を挙げることができる。共重合可能な他の単量体は1種のみで用いることができ、2種以上を組み合わせることもできる。

【0011】また、本発明に使用するシートモールディングコンパウンドの経時増粘を抑制する目的で、熱可塑性樹脂粉末粒子表面の重合体間をイオン架橋することができる。イオン架橋は、カルボキシル基を表面に有する熱可塑性樹脂粉末粒子に、金属カチオンを添加してカルボキシル基間を架橋することにより形成することができる。イオン架橋は、溶媒の熱可塑性樹脂粉末粒子への浸透を抑える作用がある一方で、共有結合による架橋構造とは異なり、加熱すると分子運動量の増大により解離するので、成形加工時は何らの架橋も存在しない重合体の挙動をとり、良好な流動性を保つ。(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、シートモールディングコンパウンドにおいて増粘剤としての効果を発揮するものであり、(B)成分である液状重合性単量体との混合により液状重合性単量体を吸収膨潤して、シートモールディングコンパウンドを、所定の温度内で制御された良好な加工粘度を呈するようにするものである。そのために前述の好適な組成の選択に加えて、適正な粒子径と粒子表面状態を有することが好ましい。粒子径については、平均単一粒子径が0.2~40 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5~15 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均単一粒子径が0.2 $\mu\text{m}$ 未満であると、微細すぎて液状重合性単量体の室温での吸収速度がはやく、粘度が高くなりすぎて繊維強化材の混合、含浸などが困難になるおそれがある。平均単一粒子径が40 $\mu\text{m}$ を超えると、液状重合性単量体の室温での吸収速度がおそくなり、疑似硬化が遅くシートモールディングコンパウンドを作製しにくくなるおそれがある。ここで、疑似硬化とは、液状成分を吸収し膨潤して、ゲル状になる性質をいう。しかし、繊維強化材を不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり30重量部以上配合する場合には、低粘度の配合物として繊維強化材などを均一に配合するために、熱可塑性樹脂粉末は平均単一粒子径1~40 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。繊維強化材を配合した後はシートモールディングコンパウンドに適した粘度への上昇を現出するため、0.2~5 $\mu\text{m}$ 程度の小さな粒子径の熱可塑性樹脂粉末をより大きな粒子径の、例えば、約50 $\mu\text{m}$ の粒子径の熱可塑性樹脂粉末と併用し、それらの平均の粒子径が1~40 $\mu\text{m}$ となるようにすることがより好ましい。また、熱可塑性樹脂粉末の形状は球形が好ましい。不規則形状のものは配合すると粘度が高くなるので、少量しか添加できず、少量では粘着性がある疑似硬化現象を呈さないの、シートモールディングコンパウンドを作製しにくい。粒子の表面状態としては多孔質でなく平滑なものが、同様に粘度管理の点から好ましい。

【0012】(D)成分である熱可塑性樹脂粉末が備えるべき液状重合性単量体の吸収膨潤性の度合は、シートモ

ールディングコンパウンドが特定の粘度及び貯蔵安定性を呈する程度が好ましい。すなわち、本発明においては、(C)成分の繊維強化材添加前の不飽和ポリエステル樹脂組成物の調製後40℃で24時間経過した時点での粘度(25℃で測定)が1,000~50,000Pa・sで、かつ調製後30℃で30日間経過した時点での粘度(25℃で測定)が、調製後40℃で24時間経過した時点での粘度の5倍以下であることが好ましい。該不飽和ポリエステル樹脂組成物の調製後40℃で24時間経過した時点での粘度(25℃で測定)が1,000Pa・s未満であっても、50,000Pa・sを超えても、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。また、調製後30℃で30日間経過した時点での粘度が、調製後40℃で24時間経過した時点での粘度の5倍を超えると、シートモールディングコンパウンドの保存安定性が低下し、柔軟性が低下して、取り扱いや成形が困難となるおそれがある。なお、粘度を測定する際は、25℃の恒温槽に1時間置いて状態調節を行ったのち、25℃、相対湿度60%の環境で粘度測定を行う。本発明において、(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、重量平均重合度が1,000~150,000であることが好ましい。重量平均重合度が1,000未満であっても、150,000を超えても、適当な粘度挙動を有するシートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。熱可塑性樹脂粉末が、架橋性単量体を添加して重合したものである場合には、架橋度が高すぎるとシートモールディングコンパウンド形成の時間が長びくおそれがある。熱可塑性樹脂粉末の架橋度としては、熱可塑性樹脂粉末を溶剤に溶解した際の不溶解のゲル成分が50重量%以下となる程度であることが好ましい。

【0013】このような熱可塑性樹脂粉末の製造方法については特に制限はなく、従来ポリ塩化ビニルやポリメチルメタクリレートなどの微細樹脂粉末の製造に用いられている方法、例えば、微細懸濁重合法、乳化重合法、播種乳化重合法、懸濁重合法などを採用することができるが、これらの方法の中で、特に粒子径が極微細とならずにかつ平均単一粒子径(重量基準)が0.1~5 $\mu\text{m}$ の球形のものが得られる重合法が好適である。例えば、微細懸濁重合法として、ラジカル重合開始剤として油性開始剤を用い、重合開始前に単量体油滴の粒径を均質化処理によって予め液滴径を調節し、均質分散重合させる方法などが好適である。(D)成分である熱可塑性樹脂粉末は、前記の組成の重合体をシェル層に有するコア/シェル型の構造とすることができる。コア成分が、ガラス転移点が-30℃以下、好ましくは-40℃以下の(メタ)アクリル酸エステル系重合体及び/又はジエン系重合体であると、成形品の機械的強度及び弾性率が大きく向上するので好ましい。このようなコア/シェル型重合体の熱可塑性樹脂粉末粒子を製造するには、まず乳

10

20

30

40

50

化重合又は微細懸濁重合によりコア部であるガラス転移点 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下の重合体からなるゴム状のシードポリマー(a)を調製する。ガラス転移点 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下の重合体の例としては、(メタ)アクリル酸エステル系重合体又はジエン系重合体を挙げることができる。本発明において、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを意味するものである。ガラス転移点 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下のホモ重合体を与える(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、 $n$ -プロピルアクリレート (ホモ重合体のガラス転移点 $-52^{\circ}\text{C}$ )、 $n$ -ブチルアクリレート (同 $-54^{\circ}\text{C}$ )、 $n$ -オクチルアクリレート (同 $-65^{\circ}\text{C}$ )、2-エチルヘキシルアクリレート (同 $-85^{\circ}\text{C}$ )、 $n$ -デシルメタクリレート (同 $-65^{\circ}\text{C}$ ) などが挙げられ、これらは1種を用いることができ、2種以上を組み合わせる用いることができる。特に、 $n$ -ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。また、ガラス転移点 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下のホモ重合体を与えるジエン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジエン系化合物などが挙げられ、これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができるが、これらの中で、特にブタジエン及びイソプレンが好適である。本発明においては、前記の(メタ)アクリル酸エステル系又はジエン系単量体に、所望によりエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの架橋性単量体を添加して、一層ゴム弾性を有するコア部を調製することも有効である。

【0014】次に、このようにして得られたガラス転移点 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下の重合体をコア部(a)とし、ガラス転移点 $70^{\circ}\text{C}$ 以上の共重合体からなるシェル層(b)を形成させる。この際用いられるシェル層の原料成分としては、ホモ重合体がガラス転移点 $70^{\circ}\text{C}$ 以上を与える単量体を主に用いることが望ましい。具体的には、例えば、イソプロピルメタクリレート (ホモ重合体のガラス転移点 $81^{\circ}\text{C}$ )、 $t$ -ブチルメタクリレート (同 $107^{\circ}\text{C}$ )、シクロヘキシルメタクリレート (同 $76^{\circ}\text{C}$ )、フェニルメタクリレート (同 $110^{\circ}\text{C}$ )、メチルメタクリレート (同 $105^{\circ}\text{C}$ ) などの(メタ)アクリル酸エステル系単量体；スチレン (同 $100^{\circ}\text{C}$ )、4-クロロスチレン (同 $110^{\circ}\text{C}$ )、2-エチルスチレン (同 $103^{\circ}\text{C}$ ) などの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル (同 $125^{\circ}\text{C}$ )、塩化ビニル (同 $80^{\circ}\text{C}$ ) などを挙げることができる。これらの単量体は、1種を用いることができ、2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、特にメチルメタクリレートが好適である。シェル層(b)のガラス転移点は $70^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $90^{\circ}\text{C}$ 以上であることがより好ましい。シェル層のガラス転移点が $70$

$^{\circ}\text{C}$ 未満であると、コア/シェル型共重合体からなる熱可塑性樹脂粉末粒子を重合反応後に乾燥する際、凝集して塊になりやすい。また、コア部/シェル層の重量比は $1/4 \sim 3/1$ 、好ましくは $1/3 \sim 2/1$ の範囲にあることが好ましい。コア部/シェル層の重量比が $1/4$ 未満であると、熱可塑性樹脂粉末のシートモールディングコンパウンドにおける、増粘剤、低温・低圧成形における成形性向上剤、補強材などとしての機能が低下するおそれがある。コア部/シェル層の重量比が $3/1$ を超えると、シートモールディングコンパウンドの粘度安定性が低下するおそれがある。本発明においては、架橋剤としての金属カチオンが、コア/シェル型共重合体のシェル層に側鎖として導入されたカルボキシル基とカルボキシル基との間にイオン架橋を形成させ、これによる三次元ポリマー構造によって、分散媒である不飽和ポリエステル樹脂及び液状重合性単量体による室温での膨潤性を低下させ、それでいて加熱により不飽和ポリエステル樹脂及び液状重合性単量体が、コア/シェル型共重合体に浸透しつつ硬化するので、本来の性能を発揮することができる。本発明においては、(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、20~120重量部、好ましくは25~100重量部、さらに好ましくは30~90重量部の割合で配合する。熱可塑性樹脂粉末の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり20重量部未満であると、粘度が低く、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。熱可塑性樹脂粉末の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり120重量部を超えると、粘度が高くなりすぎて繊維強化材の含浸が困難となるおそれがある。

【0015】本発明に用いるシートモールディングコンパウンドにおいては、(E)成分として中空軽量化材を配合する。使用する中空軽量化材は、(B)成分の液状重合性単量体に侵されないものであれば特に制限はなく、例えば、ガラス、シリカアルミナ、アルミナなどの無機系の中空軽量化材や、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂焼成品、ピッチ、ポリアクリロニトリルなどの有機系の中空軽量化材などを挙げることができる。中空軽量化材は、通常直径数 $\mu\text{m}$ ~数百 $\mu\text{m}$ の中空球状体であり、種々の市販品の入手が可能である。例えば、無機系中空軽量化材としては、エコスフェア [Emerson & Cuming社]、シラスバルーン [九州工業試験所]、シルセル [昭和化学工業(株)]、アルミナバブル [昭和電工(株)] などが、また有機系中空軽量化材としては、フェノールマイクロバルーン [UCC社]、サランマイクロスフェア [Dow社]、エコスフェアEP [Emerson & Cuming社]、エコスフェアVF-0 [Emerson & Cuming社]、カーボスフェア [ゼネラルテクノロジー社]、クレカスフェア [呉羽化



学(株)]、マイクロスフェアMFL[松本油脂製菓(株)]などが市販されている。これらの中で、ポリアクリロニトリルを主成分とし、表面を炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの粉体でコーティングしたマイクロスフェアMFLは、粒径が小さく、真比重が小さく、液状重合性単量体性に対する耐性に優れているので、特に好適に使用することができる。本発明に使用するシートモールディングコンパウンドは、成形時の流動性が特に優れているため、中空軽量化材を多量に配合しても平滑な表面を有する硬化成形品を得ることができ、中空軽量化材の配合により比重が1未満の超軽量化成形品を得ることができる。(E)成分の中空軽量化材は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり1~40重量部を配合し、より好ましくは3~20重量部を配合する。中空軽量化材の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり1重量部未満であると、シートモールディングコンパウンドの軽量化効果が顕著に現れないおそれがある。中空軽量化材の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり40重量部を超えると、粘度が高くなってシートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。

【0016】本発明に使用するシートモールディングコンパウンドには、(F)成分として硬化用触媒を配合する。硬化用触媒は、加熱により分解してラジカルを発生し、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂と(B)成分の液状重合性単量体を架橋、重合して、組成物全体を硬化させる作用を有するものである。硬化用触媒は、シートモールディングコンパウンドの成形に使用する温度に応じて適宜選択することができる。成形のための加熱温度が40~100℃である場合は、60~80℃における半減期が2時間以下である触媒、例えば、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを使用し、あるいは、触媒と促進剤を併用して触媒の分解温度を下げて使用することが好ましい。このような、触媒と促進剤の組合せとしては、例えば、ケトンパーオキシドとコバルトの有機酸塩、アシルパーオキシドと芳香族3級アミン、ハイドロパーオキシドとバナジウム塩の組合せなどを挙げることができる。成形のための加熱温度が100~160℃である場合には、通常の高温硬化型の触媒を使用することが好ましい。このような高温硬化型触媒としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシドなどを挙げることができる。硬化用触媒は1種のみで用いることができ、2種以上を組み合わせることもできる。硬化用触媒の配合量は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり0.5~7重量部であり、より好ましくは1~

5重量部である。硬化用触媒の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり0.5重量部未満であると、成形時の硬化が不十分になるおそれがある。硬化用触媒の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり7重量部を超えると、シートモールディングコンパウンドの保存安定性が低下するおそれがある。

【0017】本発明に使用するシートモールディングコンパウンドにおいては、本発明の目的が損なわれない範囲で、従来シートモールディングコンパウンドに慣用されている各種添加剤、例えば、内部離型剤、低収縮化剤、着色剤、消泡剤、減粘剤などを、必要に応じ配合することができる。その他、本発明に使用するシートモールディングコンパウンドには、通常内部離型剤を配合する。使用する内部離型剤には特に制限はなく、不飽和ポリエステル樹脂用として公知の内部離型剤、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸塩、アルキルリン酸エステル、ワックスなどを挙げるることができる。これらの中で、ステアリン酸亜鉛は離型性が良好で、成形品の表面光沢に優れるので、特に好適に使用することができる。内部離型剤は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.5~5重量部、好ましくは1~3重量部を配合する。低収縮化剤としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリカプロラクタム、飽和ポリエステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの熱可塑性樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのゴム状重合体などを挙げることができる。これらの低収縮化剤の添加量は、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、通常4~10重量部でその目的が達せられる。その点本発明における増粘剤としての熱可塑性樹脂粉末の使用では、20~120重量部用いないと効果が現れないので、著しく量が相違する。また、前記の熱可塑性樹脂やゴム状重合体をスチレン、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどに溶解して液状のものとして用いてもよい。本発明に使用するシートモールディングコンパウンドにおいては、熱可塑性樹脂粉末を増粘剤として用いるので、無機充填剤を必ずしも配合しなくてもシートモールディングコンパウンドを形成することが可能であり、この結果、シートモールディングコンパウンドの成形時の流動性がよくなり、さらに成形品の透明性や着色性も優れたものとなる。しかし、粘度の微調整のためや、コスト低減用増量剤として、本発明の効果を損なわない範囲で充填剤を添加してもよい。そのような場合に添加される無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、マイカ、タルク、カオリン、クレイ、セライト、アスベスト、バーライト、バライト、シリカ、ケイ砂、ドロマイト石灰石、セッコ

ウ、アルミニウム微粉、アルミナ、ガラス粉、水酸化アルミニウム、寒水石、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、酸化チタン、二酸化モリブデンなどを挙げることができる。これらの無機充填剤は、作業性や得られる成形品の強度、外観、経済性などを考慮して適宜選ばれるが、通常炭酸カルシウムや水酸化アルミニウムが用いられる。

【0018】本発明に使用するシートモールディングコンパウンドは、従来のシートモールディングコンパウンドと同様な方法で調製することができる。すなわち、増粘剤としてアルカリ土類金属の酸化物又は水酸化物の代わりに、熱可塑性樹脂粉末を用いる点が異なるのみで、従来と同様な設備を用い、同様な方法により調製することができる。本発明に使用するシートモールディングコンパウンドを従来法により調製するには、あらかじめ (A) 成分の不飽和ポリエステル樹脂を (B) 成分の液状重合性単量体に溶解し、これに、例えば、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディスパーなどの公知の混合機を用いて、(D) 成分の熱可塑性樹脂粉末、(E) 成分の中空軽量化材、(F) 成分の硬化用触媒を添加し、十分に攪拌混合して均一な不飽和ポリエステル樹脂組成物とする。この不飽和ポリエステル樹脂組成物を、2枚の離型フィルム的一方又は双方にコーターにより0.3～3mmの一定の厚さに塗布し、その上に切断した(C)成分の繊維強化材を散布してから塗布面を内にして貼合わせ、圧延機により圧延し、繊維強化材に不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸して厚さ0.5～5mmのシートを得、両面を離型フィルムで被覆した状態で巻取りローラーにより巻き取って、シートモールディングコンパウンドを得る。本発明のシートモールディングコンパウンドの成形方法においては、上述したシートモールディングコンパウンドを、成形温度40～160℃で、圧縮成形では成形圧力0.1～10kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) で成形することができる。成形時間は、通常1～20分間で成形が可能である。型面にシートモールディングコンパウンドを設置し、その上を例えばポリプロピレン製のシート又は上型で閉鎖し、次いで系内を脱気してシートモールディングコンパウンドを(下)型に密着させ、大気圧と型内の差圧の力で型にシートモールディングコンパウンドを密着させて形をつくる成形方法 (以下、真空成形という。) は、成形温度40～160℃、-760～-50mmHg (0～710Torr) の圧力で行うことができる。また、型面にシートモールディングコンパウンドを設置し、シートモールディングコンパウンドを加圧空気で型面に押しつけて密着させる圧空成形を、成形温度40～160℃、圧力1～5kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) で行うことができる。本発明のシートモールディングコンパウンドの成形方法によれば、従来の高圧下での大がかりな設備と高価な金型の制約を解消することができる。本発明のシートモールディングコンパウンドを用いる上記の各成形方法

での温度は、40～160℃の範囲から適宜選択されるが、40～100℃の低温域での成形が、本発明の低温でも使用できる特徴が活かせるので経済的に有効である。

【0019】シートモールディングコンパウンドを用いて、上記のような低温・低圧で成形することは、従来は極めて困難であった。しかし、本発明に用いるシートモールディングコンパウンドは、低温・低圧で軟化して賦形されるので、従来は可能であったとしてもシートモールディングコンパウンド1枚であったところを、本発明によれば、シートモールディングコンパウンドを、例えば、2～10枚程度積層することも可能で、厚物の成形品を得ることができる。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドは、従来のシートモールディングコンパウンド用の増粘剤として慣用されてきたアルカリ土類金属の酸化物などの代わりに、良好な加工粘度を形成しうる粒子径と表面状態を有する熱可塑性樹脂粉末を、中空軽量化材とともに、不飽和ポリエステル樹脂に配合することにより、樹脂粉末が液状重合性単量体を吸収膨潤して増粘し、中空軽量化材がシートモールディングコンパウンドの比重低減に寄与するので、比重の大きい無機充填剤を配合することなく良好な加工粘度が得られ、数時間の養生で増粘し、疑似硬化することから、シートモールディングコンパウンドの作製作業が容易であり、しかも短時間の養生時間で必要なシートモールディングコンパウンドとしての硬度を有し、かつ離型フィルムの剥離性の良好なものとなる。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドは、低温・低圧成形が可能であり、高価な設備や金型を使用することなく、美しい外観を有する成形品を得ることが可能である。これにより、比重が0.80～1.10、好ましくは0.90～1.00の軽量化された不飽和ポリエステル樹脂成形品を得ることができる。従来の不飽和ポリエステル樹脂成形品の比重は通常1.60～1.80、軽量化材を配合したものでも1.10を超えるものである。この軽量化の恩恵は特に大型成形品の重量に大きく反映されると思われる。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドの硬度は、長時間保存してもあまり変わらず、低圧成形でも真空又は圧空成形でも、十分に型形状の再現が可能であり、また、低温分解型の硬化用触媒を使用した場合にも、室温でのシートモールディングコンパウンドの長期保存性が十分なものとなる。なお、低圧成形においても、ガラス繊維の混入量を減少させるなどの粘度調整を必要としない。

#### 【0020】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

プロピレングリコール/ネオペンチルグリコール/イソ

フタル酸/フマル酸のモル比が15/35/20/30である数平均分子量3,300のランダム共重合体からなる不飽和ポリエステル樹脂100重量部を、スチレン43重量部に加えて均一に溶解し、平均単一粒径(重量基準)1.9 $\mu$ m、重量平均重合度30,000のポリメチルメタクリレート樹脂粉末〔日本ゼオン(株)、ゼオンF-320〕29重量部、粒径100 $\mu$ m、真比重0.13のポリアクリロニトリル系中空微粒子〔松本油脂製薬(株)、マイクロスフェアMFL〕10重量部、ステアリン酸亜鉛〔堺化学工業(株)、SZ-2000〕4重量部、 $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート〔日本油脂(株)、パーキュアO〕3重量部及びビス-4- $t$ -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート〔化薬アクゾ(株)、パーカドックス16〕1.5重量部を、室温で混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を40℃で24時間保存した後の粘度を、回転粘度計(HAAKE社、Rheo Stress RS-100型)を用いて25℃で測定したところ4,900 Pa $\cdot$ sであった。SMCマシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ2mmに塗付し、直径13 $\mu$ mのガラス繊維ロービング〔日東紡績(株)〕をカット長1インチに切断して散布し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ2mmに塗付したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維の散布量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、43重量部である。2枚のポリプロピレンフィルムの間のガラス繊維に不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸し、巻き取ってシートモールディングコンパウンドを得た。このシートモールディングコンパウンドを40℃で24時間養生したのち、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、シートモールディングコンパウンドは全くべとつかず、容易に剥離してフィルムへのシートモールディングコンパウンド成分の付着は認められなかった。300mm $\times$ 300mmの圧縮成形金型を90℃に保ち、300mm $\times$ 33mmに切断したシートモールディングコンパウンドを5枚積層して金型の中央に置き、金型に2kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて10分間圧縮成形を行った。型内にシートモールディングコンパウンドがゆきわたり、良好な形状の成形品が得られた。この成形品の比重は、0.95であった。シートモールディングコンパウンドを25℃で7日間保存して保存安定性をチェックしたのち、同様に圧縮成形を行ったが、ポリプロピレンフィルムの剥離性、圧縮成形性ともに変化なく良好であった。

#### 比較例1

プロピレングリコール/ネオペンチルグリコール/イソフタル酸/フマル酸のモル比が15/35/20/30である数平均分子量3,300のランダム共重合体からなる不飽和ポリエステル樹脂100重量部を、スチレン

43重量部に加えて均一に溶解し、粒径20 $\mu$ m、真比重0.13のポリアクリロニトリル系中空微粒子〔松本油脂製薬(株)、マイクロスフェアMFL〕5重量部、酸化マグネシウム〔協和化学(株)、MgO#40〕4重量部、炭酸カルシウム〔日東粉化工業(株)、NS-100〕100重量部、ステアリン酸亜鉛〔堺化学工業(株)、SZ-2000〕4重量部、 $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート〔日本油脂(株)、パーキュアO〕3重量部及びビス-4- $t$ -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート〔化薬アクゾ(株)、パーカドックス16〕1.5重量部を、室温で混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を40℃で24時間保存した後の粘度を、実施例1と同様にして測定したところ、6,100 Pa $\cdot$ sであった。SMCマシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ2mmに塗付し、直径13 $\mu$ mのガラス繊維ロービング〔日東紡績(株)〕をカット長1インチに切断して散布し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ2mmに塗付したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維の散布量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、43重量部である。2枚のポリプロピレンフィルムの間のガラス繊維に不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸し、巻き取ってシートモールディングコンパウンドを得た。このシートモールディングコンパウンドを40℃で24時間養生したのち、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、シートモールディングコンパウンドは全くべとつかず、容易に剥離してフィルムへのシートモールディングコンパウンド成分の付着は認められなかった。300mm $\times$ 300mmの圧縮成形金型を120℃に保ち、300mm $\times$ 33mmに切断したシートモールディングコンパウンドを5枚積層して金型の中央に置き、金型に2kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて10分間圧縮成形を試みた。シートモールディングコンパウンドは型内にゆきわたり、硬化も不十分で成形品は得られなかった。さらに、金型温度を120℃、金型圧力を30kg/cm<sup>2</sup>として圧縮成形し、成形品を得た。この成形品の比重は、1.37であった。シートモールディングコンパウンドを25℃で7日間保存したところ、全体に硬化し、圧縮成形に供することはできなかった。

#### 比較例2

比較例1のポリアクリロニトリル系中空微粒子の配合量を5重量部から15重量部に増加し、炭酸カルシウムを配合しないこと以外は、比較例1と同じ操作を繰り返した。不飽和ポリエステル樹脂組成物を40℃で24時間保存した後の粘度は、1,900 Pa $\cdot$ sであった。シートモールディングコンパウンドを40℃で24時間養生しちのち、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、剥離しにくく、フィルムへシートモールディングコンパウ

ンド成分が付着していた。300mm×300mmの圧縮成形金型を150℃に保ち、離型フィルムへの付着のため厚みの不ぞろいのシートモールディングコンパウンドを300mm×33mmに切断して5枚積層して金型の中央に置き、金型に2kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて10分間圧縮成形を試みた。シートモールディングコンパウンドは型内にゆきわたらず、硬化も不十分で成形品は得られなかつ

第1表

		実施例1	比較例1	比較例2
配合内容 (重量部)	不飽和ポリエステル樹脂 <sup>1)</sup>	100	100	100
	スチレン	43	43	43
	ガラス繊維 <sup>2)</sup>	43	43	43
	熱可塑性樹脂粉末 <sup>3)</sup>	29	—	—
	中空軽量化材 <sup>4)</sup>	10	5	15
	酸化マグネシウム <sup>5)</sup>	—	4	4
	炭酸カルシウム <sup>6)</sup>	—	100	—
	ステアリン酸亜鉛 <sup>7)</sup>	4	4	4
	硬化用触媒1 <sup>8)</sup>	3	3	3
	硬化用触媒2 <sup>9)</sup>	1.5	1.5	1.5
評 価	粘度：40℃×24時間後(Pa・s)	4900	6100	1900
	24時間後のフィルム剥離性	良好	良好	剥離不能
	SMC保存安定性(25℃、7日後)	初期状態	硬化	硬化
	低温低圧成形性 90℃×2kg/cm <sup>2</sup>	良好	成形不良	成形不能
	硬化成形品の比重	0.95	1.37	—

## 【0022】 [注]

- 1) 不飽和ポリエステル樹脂：プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／イソフタル酸／フマル酸＝15／35／20／30モル%のランダム共重合体、数平均分子量3,300。
- 2) ガラス繊維：直径13μm、日東紡績(株)製。
- 3) 熱可塑性樹脂粉末：ゼオンF-320、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、平均単一粒径1.9μm、重量平均重合度30,000、日本ゼオン(株)製。
- 4) 中空軽量化材：マイクロスフェアMFL、主成分ポリアクリロニトリル、粒径100μm、真比重0.13、松本油脂製薬(株)製。
- 5) 酸化マグネシウム：MgO#40、協和化学(株)製。
- 6) 炭酸カルシウム：NS-100、日東粉化工業(株)製。
- 7) ステアリン酸亜鉛：SZ-2000、堺化学工業(株)製。
- 8) 硬化用触媒1：パーキュアO、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、半減期65℃×24時間、日本油脂(株)製。
- 9) 硬化用触媒2：パーカドックス16、ビス-4-t-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、半

た。シートモールディングコンパウンドを25℃で7日間保存したところ、全体に硬化し、圧縮成形に供することはできなかった。実施例1及び比較例1～2の結果を、まとめて第1表に示す。

【0021】

【表1】

減期40℃×10時間、化薬アクソ(株)製。

実施例1の本発明のシートモールディングコンパウンドの成形方法によれば、成形温度90℃、成形圧力2kg/cm<sup>2</sup>という低温・低圧の条件で、比重0.98の軽量化シートモールディングコンパウンド成形品が得られる。これに対して、比較例1の充填剤として炭酸カルシウム、増粘剤として酸化マグネシウムを用いたシートモールディングコンパウンドは、低温・低圧成形が不可能である。また、比較例1のシートモールディングコンパウンド成形品は、高温・高圧にして成形できるものの、比重が大きく、軽量化されていない。炭酸カルシウムを配合せず、ポリアクリロニトリル系中空微粒子を多量に配合し、増粘剤として酸化マグネシウムを用いた比較例2のシートモールディングコンパウンドは、粘度が低くて離型フィルムを剥す際に多量に付着するので、成形のための取扱いができなかった。

## 実施例2

実施例1において作製したシートモールディングコンパウンドを用いて、大気圧との差圧を利用して加圧する低温・低圧成形を行った。図1は、エポキシ樹脂製のバスタブ様の容器の樹脂型の斜視図であり、図2は、図1の樹脂型にシートモールディングコンパウンドを充填した状態を示す断面図である。図1に示すエポキシ樹脂製の

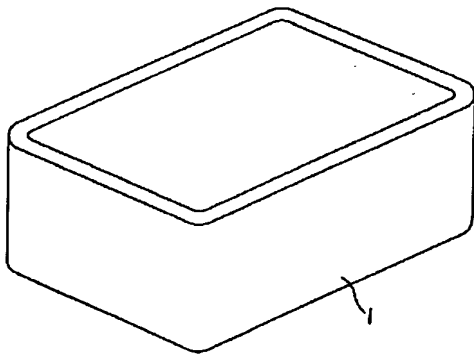
21

バスタブ様の容器の樹脂型 1 (内のみ、縦 200mm、横 300mm、深さ 150mm で底部に曲面あり) の内面にシリコンワックスを塗付し、その上にシートモールドイングコンパウンド 2 を、必要に応じてはさみで切断した断片も用いて両面の離型フィルムを取り除き、3 重に貼りつけた。その上をポリプロピレンフィルム 3 で覆い、端部を図 2 に示すようにゲル状のゴム系粘着剤 4 で固定した。次いで、ゴム系粘着剤の 1 箇所穴をあけ、真空ポンプにつながったシリコンゴムチューブをさし入れ、樹脂型内面とポリプロピレンフィルムの間を 10Torr の減圧としてシートモールドイングコンパウンドを大気圧との差圧により加圧し、樹脂型全体を 80℃ に保った電気オープンに入れて 30 分間加熱した。その後、オープンから樹脂型を出し、成形品を取り出した。成形品は、樹脂型内面に忠実に密着した形を再現していた。成形品の比重は、0.94 であった。

### 実施例 3

実施例 1 において作製したシートモールドイングコンパウンドを用いて、空気圧により加圧する低温・低圧成形を行った。使用した型は、実施例 2 の場合と同じ図 1 に示すエポキシ樹脂製のバスタブ様の容器の樹脂型である。図 3 は、図 1 の樹脂型にシートモールドイングコンパウンドを充填した状態を示す断面図である。実施例 2 と同様にして、樹脂型 1 の内面にシリコンワックスを塗付したのち、シートモールドイングコンパウンド 2 を 3 重に貼りつけ、その上をポリプロピレンフィルム 3 で覆った。樹脂型に、バルブ 5 のついた送気口 6 を有する蓋 7 を固定し、樹脂型を密閉した。次いで、樹脂型全体

【図 1】



22

を 80℃ に保った電気オープンに入れ、送気口より圧縮空気を送って樹脂型内を  $3\text{ kg/cm}^2$  (ゲージ圧) に加圧し、そのまま 30 分間加熱を続けた。その後、オープンから樹脂型を出し、成形品を取り出した。成形品は、樹脂型内面に忠実に密着した形を再現していた。成形品の比重は、0.95 であった。

### 【0023】

【発明の効果】本発明によれば、シートモールドイングコンパウンドを成形温度  $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、成形圧力  $0.1 \sim 1.0\text{ kg/cm}^2$  (ゲージ圧) のような低温・低圧で成形することができるので、高価な金型や大がかりな設備を必要とすることなく、比重の小さい軽量化シートモールドイングコンパウンド成形品を得ることができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、エポキシ樹脂製のバスタブ様の容器の樹脂型の斜視図である。

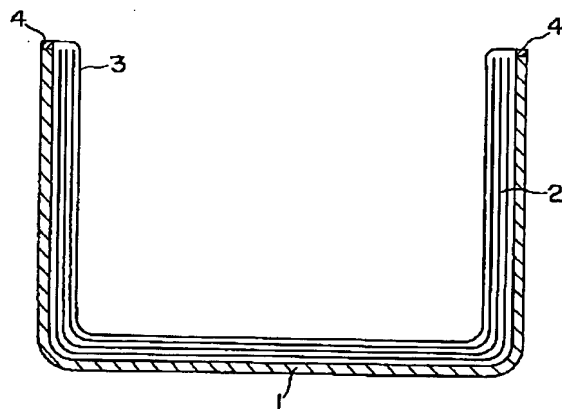
【図 2】図 2 は、図 1 の樹脂型にシートモールドイングコンパウンドを充填した状態を示す断面図である。

【図 3】図 3 は、図 1 の樹脂型にシートモールドイングコンパウンドを充填した状態を示す断面図である。

### 【符号の説明】

- 1 バスタブ様の容器の樹脂型
- 2 シートモールドイングコンパウンド
- 3 ポリプロピレンフィルム
- 4 ゴム系粘着剤
- 5 バルブ
- 6 送気口
- 7 蓋

【図 2】



【図 3】

